

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—85894

⑤ Int. Cl.³
H 05 K 3/18

識別記号

庁内整理番号
6332—5F

④ 公開 昭和56年(1981)7月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ プリント回路の形成方法

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
浦電気株式会社総合研究所内

⑮ 特 願 昭54—162693

⑯ 発 明 者 高橋勝弘

⑰ 出 願 昭54(1979)12月17日

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
浦電気株式会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 五十里邦弘

⑰ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
浦電気株式会社総合研究所内

川崎市幸区堀川町72番地

⑲ 発 明 者 武田一広

⑳ 代 理 人 弁理士 則近憲佑 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 プリント回路の形成方法

2. 特許請求の範囲

(1)(a) 絶縁性基板の所定面にチタン、ニッケルおよびアンチモンの酸化物固溶体を含む樹脂系接着剤層を設ける工程と、

(b) 前記接着剤層上の非回路形成領域をマスクングする工程と、

(c) 前記マスクング後露出している接着剤層面を酸化剤水溶液で処理する工程と、

(d) 前記酸化剤処理面を無電解メッキの前処理する工程、

(e) 前記マスクを除去し無電解メッキを施して絶縁性基板の前記前処理を施した接着剤層面上にメッキ膜を析出させ回路層を形成する工程とを具備して成ることを特徴とするプリント回路の形成方法。

(2) 特許請求の範囲第1項において接着剤層に含まれる酸化物固溶体重量が樹脂分100重量部当たり、2～40重量部であることを特徴とする

プリント回路の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はプリント回路の形成方法に係り、特に無電解メッキによつて導電パターンを形成する方法に関する。

電子機器の小型化や高性能化に伴ない、これらの機器に実装されるプリント回路板についても、高密度配線による小型化および高信頼性が強く要求されている。

プリント回路板の製造において、所定の回路パターンを絶縁基板上に無電解メッキによつて選択的に形成する所謂アディティブ法が最近注目されている。即ち上記アディティブ法によれば銅などの浪費もなく簡単な工程でスルホールと回路パターンとを同時に形成できるなど多くの利点が認められるからである。

ところで無電解メッキによつて絶縁性基板面に選択的に所定の回路層を形成する方法として次のような手段が知られている。

(1) 絶縁性基板表面をクロム酸など強い酸化剤で

処理し凹凸面化する一方親水化させ、次いで塩化第一錫および塩化パラジウムなどでメッキ前処理してから非回路領域にマスキングし無電解メッキする方法、

- (2) チタン、ニッケルおよびアンチモンの酸化物固溶体を含むメッキ析出防止膜を絶縁性基板面の非回路領域に設け、酸化剤処理、メッキ前処理してから、過硫酸アンモニウムおよび塩酸を含む無機混酸水溶液で処理し、次いで無電解メッキする方法、

- (3) メッキの触媒核となるパラジウム塩などを予め分散させ含有させた絶縁性基板を用い、非回路領域にマスキングしてから酸化剤で処理し次いで無電解メッキする方法が知られている。

しかし、(1)の場合にはメッキ前処理に用いた塩化第一錫などの残存在によりマスクの密着形成が難しくピンホールが多発発生するため、非回路領域までメッキが析出し易いと云う不都合さがある。

また(2)の場合には生産に適するが、無機混酸で処理する段階で所定の回路形成領域に付着してい

(3)

基板の製造に適するプリント回路の形成方法を提供しようとするものである。

以下本発明を詳細に説明すると、本発明は

- (a) 絶縁性基板の所定面にチタン、ニッケルおよびアンチモンの酸化物固溶体を含む接着剤層を設ける工程と、
(b) 前記接着剤層上の非回路領域をマスキングする工程と、
(c) 前記マスキング後、露出している接着剤層面を酸化剤水溶液で処理する工程と、
(d) 前記酸化剤処理面を無電解メッキ前処理する工程と、
(e) 前記マスクを除去し無電メッキを施して絶縁性基板の前記処理を施した接着剤層面上にメッキ膜を析出させ回路層を形成する工程とを具備して成ることを特徴とするプリント回路の形成方法である。

本発明において所設のプリント回路を形成する絶縁性基板としてはプラスチック板、セラミック板、樹脂を含有する複層板、金属板表面に絶縁層

(5)

るメッキ触媒核も脱離される傾向があるとともスルホール内壁面へのメッキ析出も困難で結局所望の信頼性の高い回路を形成し難いと云う欠点がある。

一方(3)の場合には、メッキ触媒核が回路領域と非回路領域に無差別に付着する不都合な問題の回避を達成しうるが、高価なメッキ触媒核を多重に使用することになり、不経済であるばかりでなく基板について絶縁性の低下を招来すると云う欠点がある。

本発明者らは上記欠点などの解消について検討を進めた結果、チタン、ニッケルおよびアンチモンの酸化物固溶液体を含む接着剤層を表面に設けた絶縁性基板を用い、非回路領域をマスキングし、酸化剤処理およびメッキ前処理を施した後マスクを除去し無電解メッキを行なった場合、選択的に高い精度で且つ信頼性の高い導電パターンを容易に形成しうることを見出した。

本発明は上記知見に基づき、煩雑な操作を要せずに小型乃至高密度で、しかも信頼性の高い回路

(4)

を被覆形成したものなどが挙げられる。

本発明において上記絶縁性基板の所定面に層状に被覆形成する接着剤乃至樹脂分としてはジエン系合成ゴムを含むものと含まないものとが挙げられる。

ジエン系合成ゴムを含む接着剤としては例えばブタジエン重合体、ブタジエンアクリロニトリル共重合体、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、もしくはこれらの2種以上の混合系、またはこれらにエポキシ樹脂やフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂や補強剤としての役目を果たすシリカゲル、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸マグネシウムなどを適宜配合したものがある。しかしてこれらジエン系合成ゴムを含む接着剤を用いた場合にはプリント回路板として重要な回路層についての高い密着性を与えうる。

またジエン系合成ゴムを含まない接着剤としては例えばビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、環状エポキシ樹脂などの

(6)

エポキシ樹脂、またはこれらエポキシ樹脂に無機充てん剤を適宜配合したものがある。このエポキシ樹脂系接着剤を用いた場合にはすぐれた電気特性を有するプリント回路板を最終的に与えうる。

一方これら接着剤層に含まれるチタン、ニッケルおよびアンチモンの酸化物固溶体としては TiO_2 - $NiO-Sb_2O_3$ 系で、粒度 $0.1 \sim 5 \mu$ 程度のものが好しく、またその含有量は無電解メッキによる金属析出を抑止するに足る(触媒作用を示す)量であればよく一般的には樹脂分100重量部当り2~40重量部で充分である。

ところで上記接着剤層は次のようにして絶縁性基板面に設けられる。即ち上記接着剤乃至樹脂分を溶液化しこれに酸化物固溶体を分散化させ、基板の所定面に塗布し、乾燥硬化せしめるか、例えばプラスチックフィルムや金属箔などの間接シートに上記溶液系を塗布し、乾燥させてから積層用ブリブ層上に接着剤層が接するように重ね合せ加圧加熱して一体化した後、間接シートを引き剥し除去もしくはエッチング除去することにより

(7)

紫外線を照射して回路部もしくは非回路部を選択的に分解もしくは硬化させ現像処理することによって達成される。

本発明においては、上記マスキング後、所要の回路パターン状に露出している接着剤層表面を酸化剤で処理する。この酸化剤処理は露出している接着剤層面をエッチングし凹凸面化するとともに親水性化して良好なメッキ下地となす役目を果すもので、クロム酸、クロム酸の塩過マンガン酸塩、クロム酸-弗化ホウ素酸、クロム酸-硫酸、クロム酸-硫酸-硝酸などの酸化剤が一般に用いられる。特にクロム酸-硫酸系は形成されるメッキ膜についてより高い密着力を与えるうえで適している。

本発明において上記酸化剤処理後、回路パターン状に露出している接着剤層面について、メッキの析出触媒となるパラジウム類など付着させるためのメッキ剤処理は一般に次のように行なわれる。即ち塩化パラジウムと塩化第一銅を含む塩酸性溶液に接触させるか、塩酸性の塩化第一銅溶液

(9)

より表面に接着層を設けた絶縁性基板となる。しかしてこの接着剤層の厚さは、後でメッキ形成する導電パターンの密着力やハンダ耐熱性に影響するところから一般に $10 \sim 100 \mu$ 程度、好しくは $20 \sim 70 \mu$ に選ぶのがよい。

本発明において、マスキングに用いるマスク材は例えば紫外線硬化型のレジスト、熱乾燥型レジストなど銅張り積層板を基材とするプリント回路板製造においてエッチングレジストやメッキレジストとして通常用いられているものであり、例えばアクリル酸もしくはメタアクリル酸のエステル残基を有するプレポリマーを主成分とし、さらにペンタエリスリトールなどの硬化剤、光化学反応開始剤、アルカリ可溶性残基であるカルボキシル基やフェノール基を有する樹脂などを含むものリストン(商品名、^{デュポン社}デュポン社)、ポジ型フォトリソストOPPR7P(商品名、東京応化社)など挙げられる。しかしてマスキングは、上記接着剤層上に例えば紫外線硬化型レジストなどのレジストをスクリーン印刷法などで塗布し、選択的に

(8)

に接触させた後、引き続いて塩化パラジウム溶液に接触させる二段工程法、またはパラジウムの有機錯体溶液に接触させてから弱い還元剤で処理し金属パラジウムを析出させる方法などによって行なう。

かくして所要のメッキ前処理を施した後、アルカリ剥離剤例えば苛性ソーダ水溶液、苛性カリ水溶液、アンモニア水溶液、アルカリアミン水溶液などで処理し、マスクを除去する。このマスク剥離除去は例えばアルカリ水溶液を $30 \sim 60^\circ$ 程度に加熱しスプレーなどを用い機械的な力を与えながら処理するとより短時間にマスクを剥離除去しうる。勿論、アルカリ水溶液での処理は上記例示した方法によらずともよい。

本発明においてメッキ前処理した領域の接着剤層上に所要の導電回路を析出形成するための無電解メッキは、例えば無電解銅メッキ液、無電解ニッケルメッキ液、無電解金メッキ液など用いて行なわれる。しかしてこの無電解メッキ液としては無電解銅メッキ液が適し、その組成としては例え

(10)

ば硫酸銅-エチレンジアミンテトラ酢酸(ロツジエル塩)-ホルムアルデヒド系、要すればこの系に苛性ソーダ、ジビリジルポリエチレンオキッドなどを適宜添加配合した系のものが挙げられる。また無電解メッキ条件としては一般に浴温50〜78℃浴pH12.0〜13.0程度でよい。

上記本発明によれば、所要の回路パターンを無電解メッキによつて形成するに先立つて、基板面に無電解メッキの触媒毒作用を有するチタン、ニッケルおよびアンチモンの酸化物固溶体を含む接着剤層が設けてあり、接着剤層についての酸化剤処理およびメッキ前処理も、所要の回路パターン領域のみが選択的になされることになる。即ち、所要回路パターン領域以外はマスキングされた状態で回路パターン領域が選択的に酸化剤処理され、さらにメッキ前処理後においてマスクを剝離除去するため所要回路パターン領域にのみメッキ核となる金属が付着した状態を採るとともに非回路パターン領域面には無電解メッキに対して触媒毒的作用を有するチタン、ニッケル、アンチモンの酸

03

の50重量%メタノール溶液50重量部、エポキシ樹脂エピコート1001(商品名、シエ石油化学(株))の80重量%メチルエデルケトン溶液31重量部、酸無水物系樹脂硬化剤カヤハードCLA(商品名、日本化薬(株))の20重量%ブチルセロソルブ溶液13重量部、シリカ粉末井200(商品名、日本アエロジル(株))10重量部およびチタン、アンチモン、ニッケル系酸化物固溶体粉末TY-70(商品名、石原産業)10重量部をホモジナイザーで混合してから、三本ロールで十分混練した後ブチルセロソルブで希釈し25重量%の接着剤溶液系を先ず調製した。

一方絶縁性基板として厚さ1.6mmの紙エポキシ系積層板を用意し、この基板の両面にワイヤーバーを使用し、上記接着剤溶液系を塗布し、90℃で20分間さらに165℃で40分間加熱乾燥を施して厚さ約40μの接着剤硬化層を設けた。

かくして接着剤層を表面に設けた基板の所定位置にスルーホールのため穴あけを行なった後、先

04

化物固溶体が分散存在するためこの非回路パターン領域においては無電解メッキによる金属析出が全面的に抑止される。

この回路パターン領域のみの活性化乃至メッキ核の付着は各回路の電気的分離、パターンの微細化乃至高密度化、さらに上記接着剤層の存在に伴なうメッキ膜の密着一体化と相俟つて回路板としての信頼性から重要な意義をもつものと云える。

かくして本発明方法は基板に強固に密着一体化しており、耐熱ハンダ性がすぐれた且つ微細な回路パターンを煩雑な操作を要せず、しかも作業環境の悪化を招かずに形成することから、高密度、高信頼性プリント回路板の製造に適した製造方法と云える。

次に本発明の実施例を記載する。

実施例1.

ニトリルゴムハイカー1072(商品名、日本ゼオン(株))の20重量%メチルエチルケトン溶液250重量部、フェノール樹脂ニカノールPR-1440M(商品名、三菱ガス化学(株))

05

を片面についてシルクスクリーン印刷法により導体回路領域とスルーホール領域とを除いた他の領域にアルカリ剥離性の紫外線硬化レジソコートUR-450B(商品名、田村化学研究所)を塗布し、線泳として80W/cmの高圧水銀灯2灯を用い、6m/minのコンベヤースピードで紫外線を照射して硬化させマスキングを行なった。また他方の片面についても同様の手法でマスキングした。

上記マスキングした基板を50℃に加温されている無水クロム酸75g/l-濃硫酸250ml/l-水(残余分)系酸化剤溶液に7分間浸漬して接着剤層露出面を酸化処理し、凹凸化する。この酸化剤処理後、水洗し、さらに3%の重亜硫酸ソーダ水溶液に浸漬し過剰のクロムを中和してから無電解メッキ前処理液6F(商品名、シンプレイ社)を用いてメッキ前処理した。

次いで50℃に加温した5%苛性ソーダ水溶液を圧力3kg/cm²の条件で、前記マスク面に約20秒間スプレーしてマスクを剝離除去した。このマ

06

スク層除去後、引抜き水洗を施してから PH12.3 の下記組成からなる無電解メッキ浴 (60℃に加熱) に13時間浸漬して無電解メッキを施して厚さ35μの導体回路層を形成してプリント回路板を製造した。

無電解メッキ浴組成

硫酸銅	0.04 モル/l
エチレンジアミンテトラ酢酸	0.10 モル/l
ホルマリン	0.30 モル/l
シアン化カリウム	5 mg/l
ジピリジル	10 mg/l
ノニオン系界面活性剤アセチ	50 mg/l
ノール (商品名、日本サーフ	
アクタント)	

上記により、製造したプリント回路板は回路部以外の領域へのメッキ析出が皆無であり、所要の回路領域 (スルホール内壁面を含む) へ析出したメッキ層の外観も極めて良好であつた。また JISC 6481 に準拠して析出形成した導体層と基板との密着力、ハンダ耐熱性をそれぞれ評価したとこ

09

エポキシ樹脂エビコート 1007 (商品名、シエル石油化学)	65 重量部
エポキシ樹脂エビコート 828 (商品名、シエル石油化学)	35 重量部
ポリビニルダテラル樹脂エスレック BL-2 (商品名、積水化学)	2.5 重量部
酸化ケイ素粉末 (充てん剤)	2 重量部
炭酸カルシウム粉末 ()	4 重量部
ケイ酸ジルコニウム粉末 ()	2 重量部
フタロシアブルー (顔料)	2 重量部
TiO ₂ -NiO-Sb ₂ O ₃ 系固着体粉末	20 重量部
ブチルカルビトール	40 重量部
メチルセロソルブ	10 重量部
ジシアンジアミド	5 重量部
N, N, N, N-テトラメチルプタ	1.1 重量部
ンジアミン	

また他の比較例として上記接着剤層付積層板にスルホール穴あけ、メッキ付着防止剤入りインクによるマスキング、クロム酸-硫酸の混酸水溶液による露出面の処理およびメッキ前処理を施した。

09

る密着力は 2.0 ㎏/cm、ハンダ耐熱性は 40 秒 (260~262℃) であつた。

比較のため上記例で用いた接着剤層付積層板を出発材料とし、スルホールのための穴あけ、クロム酸-硫酸系水溶液による酸化剤処理およびメッキ前処理を順次行なつた。

しかる後、下記組成の TiO₂-NiO-Sb₂O₃ 固着体系メッキ膜付着防止剤入りインクをシルクスクリーン印刷法で基板の両面に回路パターン領域を残して塗布し150℃で40分間加熱乾燥させてマスキングした。次いでアクセラレータ19 (商品名、シツブレ社) 水溶液に3分間浸漬し、水洗後、上記無電解銅メッキ浴を用いメッキ処理を行ない回路パターンを形成してからマスクを除去してプリント回路板を得た。かくして得た回路板についてみると非回路領域にもメッキ析出があり回路は各所で短絡しており所要のプリント回路板としての機能を果し得ないものであつた。

メッキ膜付着防止剤入りインク組成

09

しかる後過硫酸アンモニウム 3.0 g/l、35% 塩酸 8.0 ml/l および残余は水である無機混酸水溶液に5分間浸漬して非回路領域に付着したメッキ触媒核 (パラジウム) を除去し、さらに水洗してから上記無電解銅メッキ浴に浸漬して、導体回路の形成を行なつた。この回路形成において非回路領域 (マスク面上) にもメッキ析出がみられ、メッキ触媒核の除去の困難さが確認された。

実施例 2.

実施例 1 の場合において、マスキング材として熱乾燥型レジスト (インク) E-70 (商品名、太陽インク社) を用い、且つ 80℃で10分間乾燥させた他は上記と同一条件 (手段) でプリント回路を形成した。かくして得た回路板は、外観、メッキ膜の密着強度およびハンダ耐熱性とも実施例 1 の場合と同等であつた。

実施例 3.

エポキシ樹脂エビコート 1007 (商品名、シエル石油化学) の 40 重量部、メチルエチルケトン溶液 162 重量部、同じくエビコート 828

09

(商品名、シエル石油化学)の80重量多メチルエチルケトン溶液44重量部、ポリビニルブチラール樹脂エスレックBL-2(商品名、積水化学)の20重量多メチルエチルケトン溶液15重量部、シリカ粉末井200(商品名、日本アエロジル)10重量部、硬化剤カヤハードCLA(商品名、日本化薬)の20重量多ブチルセロソルブ溶液100重量部、硬化促進剤2BMZV(商品名、四国化成)3重量部およびチタン、ニッケル、アンチモンの酸化物固着体粉末TY-70(商品名、石炭産業)10重量部をホモジナイザーで混合した後、三本ロールで混練し、これをブチルセロソルブで希釈して30重量部の接着剤溶液系を先ず調製した。

次いで上記接着剤溶液系を、厚さ1.6mmのエポキシ系積層板の両面に塗布し、80℃で20分間さらに160℃で60分間順次、加熱乾燥処理を行ない厚さ40μmの硬化接着剤層を形成した。しかる後実施例1の場合と同じ条件でプリント回路板を製造した。このプリント回路板

(9)

せてから露出面について実施例1の場合と同じ条件で順次酸化剤処理および無電解メッキ前処理を施した。

上記メッキ前処理を施した後、ポジ型レジストの専用剥離剤を用い、上記マスクレジストを除去してから、実施例1において用いたと同じ組成の無電解銅メッキ液中に浸漬してメッキ処理を施したところ所要の回路パターン状にメッキ膜が析出形成された。

このメッキ処理において非回路部へのメッキ析出は皆無で回路部のメッキ膜は良好に形成されており、スルーホール部の接合も良好であつた。

またメッキ膜の密着強度やハンダ耐熱性など測定したところ密着強度値は1.8kg/cm、ハンダ耐熱性は45秒(260～262℃)でプリント回路板として十分な特性を備えていた。

代理人 弁理士 則 近 憲 佑(ほか1名)

(10)

の製造において非回路領域へのメッキ膜の析出形成は全くみられず良質な導体回路が形成された。またこれら形成されたプリント回路板についてJIBO-6481に準拠して密着力およびハンダ耐熱性(260～262℃)を評価した結果は密着力1.5kg/cm、ハンダ耐熱性60秒(260～262℃)であり、またクロスセクション法によりスルーホール内壁面のメッキ状態を観察したところ全く異常が認められなかつた。

実施例 4.

実施例1の場合における接着剤層付き積層板を用意しスルーホールのため穴あけした後、穴面を含む全面にポジ型フォトリソストOPPR7P(商品名、東京応化社)を浸漬塗布し、乾燥させて膜厚7μmのレジスト層を設けた。

しかる後写真ネガフィルムを密着させ超高压水銀灯(2kW)で1分間過照射光してから1.5%苛性ソーダ水溶液中に1分間浸漬し現像処理した。次いで120℃で10分間熱乾燥さ

(11)

Docket # TER-001115
 Applic. # 10/647,542
 Applicant: Zakradnik et al.
 Lerner Greenberg Sterner LLP
 Post Office Box 2480
 Hollywood, FL 33022-2480
 Tel: (954) 925-1100 Fax: (954) 925-1101